

Japanese Patent Laid-open Publication No.: SHO 54-109828 A

Publication date : August 28, 1979

Applicant : Asahi Kasei Corporation

Title : HEAT RESISTANT PHOTORESIST COMPOSITION

5

2. What is Claimed is:

A heat resistant photoresist composition comprising 100 parts by weight of at least one polymer selected from polyamid acids, polyamide amines, polyamid acid amines, polymercapto amide, polyhydroxyl amides, 10 polyhydrazides, polyoxathiahydrazides, and polyimides soluble in an organic polar solvent; 0.1 to 100 parts by weight of a compound having at least two ethylene series unsaturated double bonds in a molecule; and 0.01 to 20 parts by weight of at least one photopolymerization initiating agent selected from carbonyl compounds, peroxides, azo compounds, sulfur compounds, and 15 halides.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—109828

⑪Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和54年(1979)8月28日
G 03 C 1/68		103 B 1	6791—2H		
C 08 F 2/50		116 A 415	6358—4 J	発明の数	1
G 03 F 7/10		26(3) B 0	7267—2H	審査請求	未請求
H 01 L 21/312		26(3) A 22	7377—5 F		
H 05 K 3/06		59 G 41	7638—5 F		
		99(5) C 3			(全 5 頁)

⑭耐熱性フोटレジスト組成物

富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑮特 願 昭53—16611

⑯発 明 者 木村武夫

⑰出 願 昭53(1978)2月17日

富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑰発 明 者 大村馨

富士市鯨島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑱出 願 人 旭化成工業株式会社  
大阪市北区堂島浜一丁目2番6号

同 柴崎一郎

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性フोटレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

ポリアミド酸、ポリアミドアミン、ポリアミド酸アミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシ×アミド、ポリヒドラジド、ポリオキサチアヒドラジド或いは有機極性溶媒可溶性ポリイミドから選ばれた少なくとも1種以上のポリマー100重量部と、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物0.1～100重量部と、およびカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、イオウ化合物、ハロゲン化合物の中から選ばれた1種以上の光重合開始剤0.01～20重量部を配合する事を特徴とする耐熱性フोटレジスト組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、絶縁性および耐熱性に優れた新規なフोटレジスト組成物に関するものである。

今までに各種のフोटレジストが開発されてい

るが、これらの多くは感光性というだけであり、感光性と絶縁性および耐熱性などの特性を合わせ持つたものはない。

近年、電子産業分野では、半導体回路、ハイブリッド回路およびプリント回路などにおいては、高密度化の要請により、多層化の方向に進んでいる。しかしながら、従来のフोटレジストでは、絶縁性および耐熱性などの特性が悪く、上記回路に残存させることは不可能であり、絶縁性および耐熱性が優れた、上記回路に残存させることの可能なフोटレジストが望まれている。

本発明者らは、上記特性を持つたフोटレジストを開発すべく鋭意研究した結果、有機極性溶媒可溶性の耐熱性ポリマーに、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物を、上記ポリマーに対して0.1～100%配合する事により、はじめて実用特性を有する耐熱性フोटレジストが得られる事を見出し、本発明を完成するに至った。

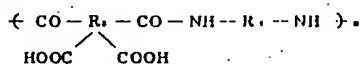
即ち、本発明は、ポリアミド酸、ポリアミドア

ミン、ポリアミド酸アミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシアミド、ポリヒドラジド、ポリオキサチアヒドラジド或いは有機極性溶媒可溶性ポリイミドから選ばれた少なくとも1種以上のポリマー100重量部と、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物0.1~100重量部と、およびカルボニル化合物、過酸化物、アノ化合物、イオウ化合物、ハロゲン化合物の中から選ばれた1種以上の光重合開始剤0.01~20重量部を配合する事の特徴とする耐熱性フォトレジスト組成物を提供するものである。

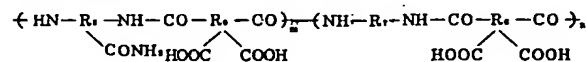
本発明の如く、ポリアミド酸、ポリアミドアミン、ポリアミド酸アミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシアミド、ポリヒドラジド、ポリオキサチアヒドラジド或いは有機極性溶媒可溶性ポリイミドから選ばれた少なくとも1種以上の有機極性溶媒可溶性の耐熱性ポリマーに、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物を、上記ポリマーに対して0.1~100重量部配合する事により、はじめて感光性、耐熱

- 3 -

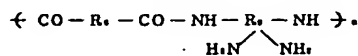
## 一般式



(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する4価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する2価の基である)で表わされる様な芳香族ポリアミド酸、芳香族ジアミノアミドと芳香族ジアミンおよび芳香族テトラカルボン酸二無水物から合成される一般式



(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する3価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する4価の基であり、R<sub>3</sub>は芳香環を有する2価の基である)で表わされる様な芳香族ポリアミド酸、芳香族テトラアミンと芳香族ジカルボン酸エステルなどから合成される一般式

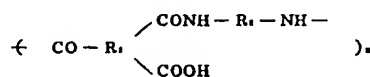


(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する2価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する4価の基である)で表わされる様な芳香族ポリアミドアミン、芳香族テトラア

- 5 -

性、絶縁性などの優れた特性を有するフォトレジストが可能であり、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物を、上記ポリマーに対して100重量部以上配合した場合は耐熱性が劣り、0.1重量部以下配合した場合は感光性が劣る結果となる。

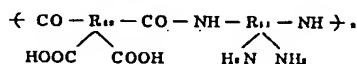
本発明に用いられるポリアミド酸、ポリアミドアミン、ポリアミド酸アミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシアミド、ポリヒドラジド、ポリオキサチアヒドラジド或いは有機極性溶媒可溶性ポリイミドとしては、特に芳香族のものが好ましく、例えば芳香族ジアミンと芳香族無水トリカルボン酸ハライドなどから合成される一般式



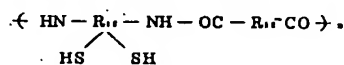
(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する3価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する2価の基である)で表わされる様な芳香族ポリアミド酸、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物などから合成される

- 4 -

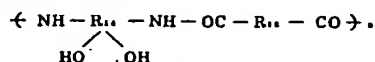
ミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物などから合成される一般式



(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する4価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する4価の基である)で表わされる様な芳香族ポリアミド酸アミン、芳香族ジメルカプトジアミンの塩酸塩と芳香族ジ酸ハライドなどから合成される一般式



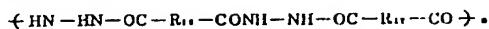
(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する4価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する2価の基である)で表わされる芳香族ポリメルカプトアミド、芳香族ジヒドロキシジアミンと芳香族ジ酸ハライドなどから合成される一般式



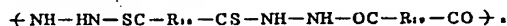
(ここでR<sub>1</sub>は芳香環を有する4価の基であり、R<sub>2</sub>は芳香環を有する2価の基である)で表わ

- 6 -

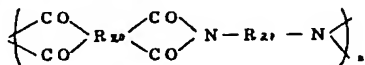
される芳香族ポリヒドロキシアミド、芳香族ジ酸ヒドРАЗドと芳香族ジ酸ハライドなどから合成される一般式



(ここで  $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は 芳香環を有する 2 個の基である) で表わされる芳香族ポリヒドРАЗド、芳香族ジチアヒドРАЗドと芳香族ジ酸ハライドなどから合成される一般式



(ここで  $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は 芳香環を有する 2 個の基である) で表わされる芳香族ポリオキサチアヒドРАЗド、アメカンケミカルソサイアチ、ポリマーブレプリント 17 巻 2 号 353~358 頁 (1976 年) および特公昭 52-30319 号などに記載されている芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸から合成される一般式



(ここで  $\text{R}_1$  は 芳香環を有する 4 個の基であり、 $\text{R}_2$  は 芳香環を有する 2 個の基である) で表わさ

- 7 -

テトラエチルチウラムジスルフィドなどのイオウ化合物、四塩化炭素などのハロゲン化合物などがあり、これらは単独或いは混合して用いても良い。これらの光重合開始剤の添加量は、上記ポリマーに対して 0.01~20 重量% 特に 0.1~10 重量% が好ましい範囲である。

本組成物は、実質的に溶解する  $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルアセトアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルホルムアミド、 $\text{N}$ -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、クレゾールなどの有機極性溶媒を用い、溶液の粘度は所望の被膜の厚さに合わせて調節することができ、この溶液は噴霧または浸漬法或いはローラーなどにより塗布される。

本発明の画像形成プロセスの 1 例を次に示す。本発明にかかる組成物を基板上に塗布し、実質的に粘性のない状態に乾燥して、例えば水銀ランプなどの紫外線で所定のパターンに露光される。露光時間は適宜選定されるが、長い露光時間は一般的に有害ではない。紫外線などによる露光後、前

- 9 -

れる様な有機極性溶媒可溶性芳香族ポリイミドなどがある。

本発明に使用されるエチレン系不飽和二重結合を分子内に 2 個以上有する化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミドなどがある。これらの化合物は上記ポリマーに対して、0.1~100 重量% 特に 1~50 重量% の範囲で好ましく使用される。

本発明に使用される光重合開始剤としては、アセトフェノン、ジアセチル、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、クロロアントラキノン、ナフトキノンなどのカルボニル化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、

- 8 -

記録布溶媒或いは前記録布溶媒と非溶媒との混合溶媒またはアルカリ水溶液などの適当な溶剤を用いて非露光部を洗出す。また必要に応じて、洗出し後加熱処理が施され、特にポリマーとしてポリアミド酸、ポリアミドアミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシアミド、ポリヒドРАЗド、ポリオキサチアヒドРАЗド或いはポリアミド酸アミンを用いた場合は好ましく行われ、イミド環或いはイミダゾール環を形成せしめる。

以下に本発明の態様を一層明確にするために、実施例を挙げて説明するが、本発明は実施例によりその範囲を制限されるものではない。

#### 実施例 1

メタフェニレンジアミン 3.1 g をジメチルホルムアミド 80 g に溶解したものに、ピロメリト酸二無水物 5.5 g を徐々に添加して、その後窒素雰囲気下室温で攪拌してポリアミド酸溶液を得た。この様にして得られたポリアミド酸溶液に、テトラメチロールメタンテトラアクリレート 0.9 g およびベンゾインイソプロピルエーテル 0.3 g を添

- 10 -

加して、フォトレジスト組成物を作成した。このフォトレジスト組成物を、ガラス基板上に乾燥後5μ厚になる様に塗布して、3Kw水銀ランプを用いて所定のパターンマスクを通して10分間露光した。次いでpH8~9の水溶液で非露光部を洗出して現像した後、250℃で1時間加熱処理して、ネガ型の凹凸パターンを得た。その後の熱天秤による耐熱性テストでは、窒素気流下10℃/分の昇温速度で重量減少を測定したところ、350℃まで顕著な重量減少は認められなかった。

#### 実施例2

4,4'-ジ(m-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル3.8gと3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物3.2gとN-メチル-2-ピロリドン60gおよびトルエン10gを混合撹拌し、窒素ガスを通じながら140℃で6時間反応させてポリイミド溶液を得た。このようにして得られたポリイミド溶液に、N,N'-メチレンビスアクリルアミド1.4gおよびアセトフェノン0.3gを添加して、フォトレジスト組成物を

-11-

#### 手続補正書(自発)

昭和53年6月29日

特許庁長官 熊谷 啓 二 殿

1. 事件の表示 昭和53年特許願第 14611 号

2. 発明の名称

耐熱性フォトレジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮崎 輝



4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄



特開 昭54-109828(4)

作成した。このフォトレジスト組成物を、実施例1と同様に処理して露光した。次いでN-メチル-2-ピロリドンとメタノール(3:2容量比)の混合溶媒で、非露光部を洗出して現像した後、300℃で1時間加熱処理して、ネガ型の凹凸パターンを得た。その後の熱天秤による耐熱性テストでは、窒素気流下10℃/分の昇温速度で重量減少を測定しよところ、400℃まで顕著な重量減少は認められなかった。

出願人 旭化成工業株式会社

-12-

#### 5. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 同第7頁下から2行目「R<sub>12</sub>」を「R<sub>20</sub>」と補正する。
- (3) 同第7頁末行「R<sub>13</sub>」を「R<sub>21</sub>」と補正する。
- (4) 同第8頁第2行「どがある。」の後に次の文を挿入する。「これらのポリマーのうちで、特に芳香族ポリアミド酸および有機極性溶媒可溶性芳香族ポリイミドが好適であり、更に有機極性溶媒可溶性芳香族ポリイミドがより好ましい。」
- (5) 同第10頁第8~9行「イミド環或いはイミダゾール環」を「イミド環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環或いはチアジアゾール環」と補正する。

以上

## 特許請求の範囲

ポリアミド酸、ポリアミドアミン、ポリアミド酸アミン、ポリメルカプトアミド、ポリヒドロキシアミド、ポリヒドラジド、ポリオキサチアヒドラジド或いは有機極性溶媒可溶性ポリイミドから選ばれた少なくとも1種以上のポリマー100重量部と、エチレン系不飽和二重結合を分子内に少なくとも2個以上有する化合物0.1～100重量部と、およびカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、イオウ化合物、ハロゲン化物の中から選ばれた1種以上の光重合開始剤0.01～20重量部を配合する事を特徴とする耐熱性フォトレジスト組成物